

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-318672

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B32B 27/00

D21H 19/50

D21H 19/10

(21)Application number : 08-068036

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 25.03.1996

(72)Inventor : TSUCHIYA ICHIRO
KAMIMURA HIROYUKI
KURATA NORIAKI

(30)Priority

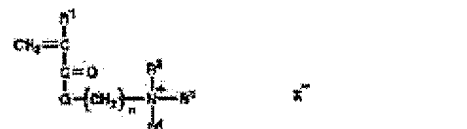
Priority number : 07 64334 Priority date : 23.03.1995 Priority country : JP

(54) INK JET RECORDING SHEET AND RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a recording sheet excellent in ink fixing properties immediately after printing, short in drying and fixing time and forming an image excellent in resolving power and uniformity by adding gelatin and a cationic water-soluble polymer to a base material or the ink receiving layer provided on the base material.

CONSTITUTION: An ink jet recording sheet is obtained by adding gelatin and a cationic water-soluble polymer to a base material or the ink receiving layer on the base material. The cationic water-soluble polymer is a polymer having a quaternary ammonium group represented by formulae I, II, III. In the formula I, R¹ is a hydrogen atom or a methyl group, Q is an oxygen atom or -NH-, R², R³ and R⁴ are a methyl group or an ethyl group, X⁻ is a halogen ion and n is 2 or 3. In the formula II, R⁵, R⁶ and R⁷ are a methyl group or an ethyl group and, in the formula III, R⁸, R⁹ and R¹⁰ are a methyl group or an ethyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.09.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-318672

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
				E
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	F
D 2 1 H 19/50			D 2 1 H 1/26	
		19/10	1/34	B
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 21 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-69036			
(22) 出願日	平成8年(1996)3月23日			
(31) 優先権主張番号	特願平7-64334			
(32) 優先日	平7(1995)3月23日			
(33) 優先権主張国	日本 (J P)			
(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号			
(72) 発明者	土屋 一郎 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内			
(72) 発明者	上村 裕之 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内			
(72) 発明者	倉田 典明 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内			

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート及び記録方法

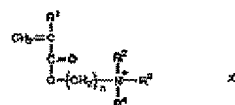
(57) 【要約】

【課題】 インク定着性、画像の解像度及び均一性並びに光透過性に優れたインクジェット記録用シートと記録方法を提供する。

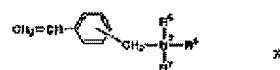
【解決手段】 ①ゼラチン及びカチオン性の水溶性ポリマーを基材中又は基材上に設けたインク受容層中に含有するインクジェット記録用シート。②上記①の水溶性ポリマーが、下記一般式〔1〕、〔2〕又は〔3〕で表される4級アンモニウム基を有するポリマー、ポリアリルアミン類、ジシアンジアミド系縮合物、ポリエチレンイミン類、カチオン変性PVA、カチオン変性PVP、エピクロロヒドリン誘導体、アミノ基置換ナイロン又はカチオン変性水酸化アルミニウムである。③上記インクジェット記録用シートに、溶媒組成が水/有機溶媒=3/7〜7/3の水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録方法。

【化18】

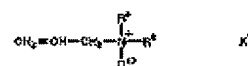
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)

R¹: H又はメチル基R²: H又はメチル基又はエチル基R³: H

n: 2又は3

X⁻: ハロゲンイオン、スルホン酸アニオン等

(2)

特開平8-318672

1

【特許請求の範囲】

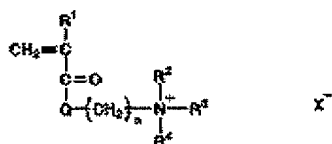
【請求項1】ゼラチン及び少なくとも1種のカチオン性の水溶性ポリマーを基材中又は基材上に設けたインク受容層中に含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】ゼラチンと少なくとも1種のカチオン性の水溶性ポリマーとの混合物を基材中又は基材上に設けたインク受容層中に含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】前記カチオン性の水溶性ポリマーが、下記一般式〔1〕、〔2〕又は〔3〕で表される4級アンモニウム基を有するポリマー、ポリアリルアミン類、ジシアンジアミド系縮合物、ポリエチレンジアミン類、カチオン変性PVA、カチオン変性PVP、エビクロヒドリリン誘導体、アミノ基置換ナイロン及びカチオン性ポリ水酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録用シート。

【化1】

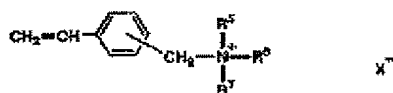
一般式〔1〕



〔式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、Qは酸素原子又は-NH-を表す。R¹、R²及びR³は各々メチル基又はエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン又はアルキルカルボン酸アニオンを表す。nは2又は3を表す。〕

【化2】

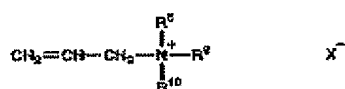
一般式〔2〕



〔式中、R⁴、R⁵及びR⁶は各々メチル基又はエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン又はアルキルカルボン酸アニオンを表す。nは2又は3を表す。〕

【化3】

一般式〔3〕



〔式中、R⁴、R⁵及びR⁶は各々メチル基又はエチル基

2

を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン又はアルキルカルボン酸アニオンを表す。nは2又は3を表す。〕

【請求項4】前記カチオン性の水溶性ポリマーがポリアリルアミン類、ジシアンジアミド系縮合物、カチオン変性PVP、エビクロヒドリリン誘導体及びカチオン性ポリ水酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のインクジェット記録用シート。

【請求項5】ゼラチンと少なくとも1種のカチオン性の水溶性ポリマーとを疎水性基材上に設けたインク受容層中に含有することを特徴とする請求項1〜4の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項6】前記疎水性基材が紙の両面を樹脂で被覆してなる樹脂被覆紙であることを特徴とする請求項5記載のインクジェット記録用シート。

【請求項7】前記樹脂がポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求項6記載のインクジェット記録用シート。

【請求項8】前記ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂であることを特徴とする請求項7記載のインクジェット記録用シート。

【請求項9】前記疎水性基材が透明なポリエステル樹脂フィルムであることを特徴とする請求項5記載のインクジェット記録用シート。

【請求項10】前記透明なポリエステル樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムであることを特徴とする請求項9記載のインクジェット記録用シート。

【請求項11】前記インク受容層中の前記カチオン性の水溶性ポリマーのゼラチンに対する存在比率が0.1〜70wt%であることを特徴とする請求項1〜10の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項12】前記カチオン性の水溶性ポリマーのゼラチンに対する存在比率が1〜50wt%であることを特徴とする請求項1〜11の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項13】前記カチオン性の水溶性ポリマーのゼラチンに対する存在比率が3〜20wt%であることを特徴とする請求項1〜12の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項14】該インク受容層中にゼラチン、カチオン性の水溶性ポリマー及び少なくとも1種の水溶性ポリマーを含有することを特徴とする請求項1〜13の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項15】前記水溶性ポリマーがポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種のポリマーであることを特徴とする請求項14記載のインクジェット記録用シート。

(3)

特開平 8-318672

3

【請求項 16】 前記水溶性ポリマーのインク受容層中に占める含有率が 5～80wt%であることを特徴とする請求項 14 又は 15 記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 17】 前記水溶性ポリマーのインク受容層中に占める含有率が 20～60wt%であることを特徴とする請求項 14、15 又は 16 記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 18】 前記ゼラチンが酸処理ゼラチンであることを特徴とする請求項 1～17 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 19】 前記ゼラチンがアミノ基不活性化ゼラチンであることを特徴とする請求項 1～17 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 20】 前記インク受容層が 2 層以上で構成され、該インク受容層の少なくとも最上層にフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1～19 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 21】 前記フッ素系界面活性剤が少なくとも 1 種のアニオン系界面活性剤と少なくとも 1 種のカチオン系界面活性剤があることを特徴とする請求項 1～20 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 22】 前記インク受容層が 2 層以上からなり、前記カチオン性の水溶性ポリマーが少なくとも最上層に隣接する下層に含有されることを特徴とする請求項 1～21 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 23】 請求項 1～22 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録用シートに、色素を溶解する溶媒の組成が水/有機溶媒 = 3/7～/3 である水性インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 24】 前記有機溶媒がグリコール類及びピロリドン類から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 23 記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水性インクを使用するインクジェット記録用シート及び記録方法に関し、特にプリント直後のインクの定着性に優れ、しかも画像の解像度、均一性に優れたインクジェット記録用シート及び記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、騒音がなく、高速印字が可能であり、また、複数のインクノズルを使用することにより多色記録を行うことも容易であることから、特にコンピューター用の画像情報出力装置として近年急速に普及している。また、その利用分野も、記録媒体として透明なフィルムや光沢のある樹脂被覆紙を利用したり、出力する画像の内容も、文字や図形などから

4

写真に近い画質が要求されるカラー版下やデザインイメージ等へと拡大している。

【0003】ところで、インクジェット記録用のインクには、安全性、記録特性の面から、主に水と水溶性有機溶媒を主成分とする水性インクが使用され、インクの目詰まり防止及び吐出し特性向上等が図られている。また、記録シートとしては、従来、通常の紙やインクジェット記録紙と称される支持体上に多孔質のインク吸収層を設けてなる記録用シートが使用されてきた。

【0004】しかし、これら従来の記録シートは、インクのにじみが大きく光沢性が低い。近年の高い画質の要求レベルに比べられるものではない。更に、透明フィルムや光沢のある樹脂被覆紙に従来の多孔質インク吸収層を用いた場合、多孔質インク吸収層は光透過性が低いため、透明性や光沢性が失われてしまう欠点がある。また、インク吸収層が非多孔質の場合には光透過性は改良されるが、水性インク受容性が劣るために、画像記録印字後インクがシート表面に長時間残存し、乾燥定着時間が長くなるという問題点があった。

【0005】これらの問題点を解決するため、光透過性が高く水性インク受容性に優れたインク吸収層として、ゼラチンを用いることが提案されている。例えば、特開昭 62-263084 号では特定 pH のゼラチン水溶液から形成された受容層が、特開平 1-146784 号ではゼラチンと界面活性剤の混合物の使用が、特開平 6-64306 号では塗布したゼラチンを一旦ゲル状態にして後、コールドドライ法により乾燥させて得られる記録シートがそれぞれ提案されている。

【0006】確かに、これらゼラチンを用いた受容層はインクの受容性に優れ、光透過性も高い。しかし、インクの乾燥定着時間という点ではやはり数分から数十分を要し、画像記録印字直後に手や他の紙などに触れた場合、これらがインクで汚れたり、また画像自体が汚れたりするという問題点がある。更に、ゼラチンを用いたインク受容層はインク滴が受容層の表面や内部で凝集して画像がマダラになり易く、画像の解像度の向上を妨げる原因になっている。また近年、プリンターの性能向上に伴い、インク滴をいっそう微小化するため、目詰まり防止の目的でインク中の水溶性有機溶媒の含有率を高くする傾向があるが、この様なインクを用いた場合これらの問題は一層深刻になる。

【0007】また、特開昭 57-36692 号公報には、塩基性ラテックスポリマーを含有するインクジェット記録用シートが開示されている。しかしこれは記録画像を高度に耐水化しようとする技術であり、本発明とは目的が異なる。また用いられる塩基性ラテックスポリマーは基本的に水に不溶であり、これを用いても本発明の目的であるインクの乾燥定着時間の短縮、インク滴の凝集防止にはなんら効果を示さないことが判明した。

【0008】

(4)

特開平8-318672

5

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、第一に、プリント直後のインク定着性に優れ、乾燥定着時間が短く、しかも画像の解像度、均一性に優れたインクジェット記録用シートの提供にある。第二に、インク定着性、画像の解像度、均一性に優れ、しかも光透過性に優れたインク受容層を有するインクジェット記録用シートの提供にある。第三に、インク中の水の含有率が低いインクを用いた場合にも、インク定着性、画像の解像度、均一性に優れたインクジェット記録用シートの提供にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的は、

(1) セラチン及び少なくとも1種のカチオン性の水溶性ポリマーを基材中又は基材上に設けたインク受容層中に含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

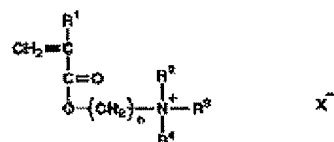
【0010】(2) セラチンと少なくとも1種のカチオン性の水溶性ポリマーとの混合物を基材中又は基材上に設けたインク受容層中に含有することを特徴とする上記(1)に記載のインクジェット記録用シート。

【0011】(3) 前記カチオン性の水溶性ポリマーが、下記一般式〔1〕、〔2〕又は〔3〕で表される4級アンモニウム基を有するポリマー、ポリアリルアミン類、ジシアンジアミド系縮合物、ポリエチレンジアミン類、カチオン変性PVA、カチオン変性PVP、エピクロルヒドリン誘導体、アミノ基置換ナイロン及びカチオン性ポリ水酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のインクジェット記録用シート。

【0012】

【化4】

一般式〔1〕

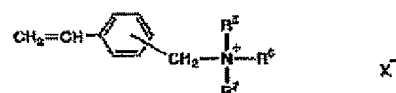


【0013】式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、Qは酸素原子又は-NH-を表す。R²、R³及びR⁴は各々メチル基又はエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン又はアルキルカルボン酸アニオンを表す。nは2又は3を表す。

【0014】

【化5】

一般式〔2〕

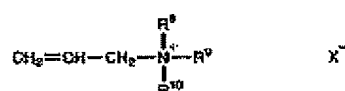


【0015】式中、R¹、R²及びR³は各々メチル基又はエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン又はアルキルカルボン酸アニオンを表す。nは2又は3を表す。

【0016】

【化6】

一般式〔3〕



【0017】式中、R⁴、R⁵及びR⁶は各々メチル基又はエチル基を表し、同じであっても異なってもよい。X⁻はハロゲンイオン、スルホン酸アニオン、アルキルスルホン酸アニオン、酢酸アニオン又はアルキルカルボン酸アニオンを表す。nは2又は3を表す。

【0018】(4) 前記カチオン性の水溶性ポリマーがポリアリルアミン類、ジシアンジアミド系縮合物、カチオン変性PVP、エピクロルヒド誘導体及びカチオン性ポリ水酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)、(2)又は(3)に記載のインクジェット記録用シート。

【0019】(5) セラチンと少なくとも1種のカチオン性の水溶性ポリマーを疎水性基材上に設けたインク受容層中に含有することを特徴とする上記(1)～(4)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0020】(6) 前記疎水性基材が紙の両面を樹脂で被覆してなる樹脂被覆紙であることを特徴とする上記(5)に記載のインクジェット記録用シート。

【0021】(7) 前記樹脂がポリオレフィン樹脂であることを特徴とする上記(6)に記載のインクジェット記録用シート。

【0022】(8) 前記ポリオレフィン樹脂がポリエチレン樹脂であることを特徴とする上記(7)に記載のインクジェット記録用シート。

【0023】(9) 前記疎水性基材が透明なポリエステル樹脂フィルムであることを特徴とする上記(5)に記載のインクジェット記録用シート。

【0024】(10) 前記透明なポリエステル樹脂フィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムであることを特徴とする上記(9)に記載のインクジェット記録用シート。

【0025】(11) 前記インク受容層中の前記カチ

(5)

特開平8-318672

7

オン性の水溶性ポリマーのゼラチンに対する存在比率が0.1～70wt%であることを特徴とする上記(1)～(10)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0026】(12) 前記カチオン性の水溶性ポリマーのゼラチンに対する存在比率が1～50wt%であることを特徴とする上記(1)～(11)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0027】(13) 前記カチオン性の水溶性ポリマーのゼラチンに対する存在比率が3～20wt%であることを特徴とする上記(1)～(12)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0028】(14) 該インク受容層中にゼラチン、カチオン性の水溶性ポリマー及び少なくとも1種の水溶性ポリマーを含有することを特徴とする上記(1)～(13)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0029】(15) 前記水溶性ポリマーがポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種のポリマーであることを特徴とする上記(14)に記載のインクジェット記録用シート。

【0030】(16) 前記水溶性ポリマーのインク受容層中に占める含有率が5～80wt%であることを特徴とする上記(14)又は(15)に記載のインクジェット記録用シート。

【0031】(17) 前記水溶性ポリマーのインク受容層中に占める含有率が20～60wt%であることを特徴とする上記(14)、(15)又は(16)に記載のインクジェット記録用シート。

【0032】(18) 前記ゼラチンが酸処理ゼラチンであることを特徴とする上記(1)～(17)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0033】(19) 前記ゼラチンがアミノ基不活性化ゼラチンであることを特徴とする上記(1)～(17)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0034】(20) 前記インク受容層が2層以上で構成され、該インク受容層の少なくとも最上層にフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1)～(19)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0035】(21) 前記フッ素系界面活性剤が少なくとも1種のアニオン系界面活性剤と少なくとも1種のカチオン系界面活性剤があることを特徴とする上記(1)～(20)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0036】(22) 前記インク受容層が2層以上からなり、前記カチオン性の水溶性ポリマーが少なくとも最上層に隣接する下層に含有されることを特徴とする上

8

記(1)～(21)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【0037】(23) 上記(1)～(22)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シートに、色素を溶解する溶媒の組成が水/有機溶媒=3/7～3/3である水溶性インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【0038】(24) 前記有機溶媒がグリコール類及びピロリドン類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(23)に記載のインクジェット記録方法。

【0039】によって達成された。

【0040】以下、本発明を詳細に説明する。

【0041】本発明のインクジェット記録用シートは、基材上又は基材上に設けたインク受容層中にゼラチンを含有している。

【0042】本発明に用いられるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体(例えば特公昭38-4854号、同昭39-5514号、同昭40-12237号、同昭42-26345号、同平2-1359号、米国特許第2,525,753号、同第2,594,293号、同第2,614,928号、同第2,763,639号、同第3,118,766号、同第3132945号、同第3186846号、同第3312553号、英国特許第861,414号、同第1,033,189号等に記載のゼラチン誘導体)を単独又はそれらを組み合わせて用いることができる。

【0043】本発明において酸処理ゼラチンやアミノ基不活性ゼラチンを用いることにより本発明の効果をより良好に奏するだけでなく、インク受容層表面の光沢性が向上するという別なる効果を得ることができる。前記ゼラチンは少なくともインク受容層の最表層に存在することが好ましい態様の一つである。

【0044】本発明において好ましく用いられる酸処理ゼラチンとは、コラーゲンを脱灰処理した後、塩酸等の酸処理を行い、製造されるもので酸性法処理ゼラチンである。

【0045】又、本発明においてアミノ基不活性化ゼラチンは、ゼラチン中のアミノ基の50%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上が不活性化されているものが好ましく用いられる。上記ゼラチンは公知のアシル化法により製造することができ、例えばアセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、マレノイル化ゼラチン、ベンゾイル化ゼラチン、スクンノイル化ゼラチン、メチル尿素ゼラチン、フェニルカルバモイル化ゼラチン、カルボキシン変性ゼラチンなどが挙げられる。

(6)

9

【0046】本発明に用いられるゼラチンのゼリー強度（PAGI法、ブルーム式ゼリー強度計による）としては、150g以上、特に200～300gであることが好ましい。

【0047】本発明において、インク受容層に含まれるゼラチンの塗布量としては、固形分として3～50g/m²が好ましく、更に好ましくは5～30g/m²である。

【0048】インク受容層が3g/m²未満ではインクの受容性が劣り、印字後インクが受容層から溢れてしま 10う。更に、50g/m²を超えて多い場合には、インクの受容性は向上するがひび割れ、カール等で問題が発生する。

【0049】また、本発明のインクジェット記録用シートは、基材中又は基材上に設けられたインク受容層中に、ゼラチンとともにカチオン性の水溶性ポリマーの少なくとも1種を含有している。本発明で言うカチオン性の水溶性ポリマーとは、水溶液中でポリマー主体がカチオン性を示すものを言い、典型的なものとしては、特開 20平5-104848号、同5-124329号公報に記載されているような、1級、2級若しくは3級アミノ基や4級アンモニウム塩を含有するポリマーや、アルミニウムなどの水溶性金属塩を含有するポリマーが挙げられる。このような水溶性のカチオン性ポリマーであればいかなるものでも用いることができ、その種類は特に限定されないが、本発明において好ましく用いられるカチオン性ポリマーとしては以下のようなものが例示される。

- 【0050】a) ポリアリルアミン類
- b) ジシアンジアミド系縮合物
- c) ポリエチレンジアミン類
- d) カチオン変性PVA
- e) カチオン変性PVP
- f) エピクロルヒドリン誘導体
- g) アミノ基置換ナイロン
- h) カチオン性ポリ水酸化アルミニウム
- i) 前記一般式(1)で表される4級アンモニウム基を有するポリマー
- j) 前記一般式(2)で表される4級アンモニウム基を有するポリマー
- k) 前記一般式(3)で表される4級アンモニウム基を 40有するポリマー

本発明で言うポリアリルアミン類とは、下記一般式(4)で示されるポリアリルアミン、下記一般式(5-1)若しくは(5-2)で示されるポリジアリルアミン、下記一般式(6-1)若しくは(6-2)で示されるポリジアリルアミン誘導体、又はこれらの重合体である。

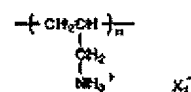
【0051】

【化7】

特開平8-318672

19

一般式(4)

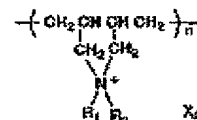


【0052】一般式(4)において、nは5～10000の整数、X⁻は無機酸又は有機酸の残基を表す。

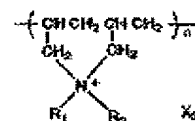
【0053】

【化8】

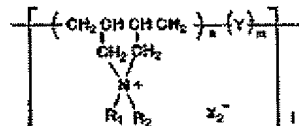
一般式(5-1)



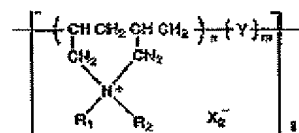
一般式(5-2)



一般式(6-1)



一般式(6-2)



【0054】一般式(5-1)、(5-2)、(6-1)及び(6-2)において、R₁及びR₂は各々、水素原子、メチル基、エチル基又はヒドロキシエチル基を表し、X₂⁻は無機酸残基又は有機酸残基を表し、Yは2価の連結基を表す。また、n/m=9/1～2/8、1=5～10000である。

【0055】一般式(6-1)又は(6-2)で示されるポリジアリルアミンの誘導体の具体例としては、特開昭60-83882号公報記載の一般式で示されるSO₃基を繰り返し単位に含むもの、特開平1-9776号公報の2頁に記載されているアクリルアミドとの共重合体、本発明の一般式(6-1)又は(6-2)で示されるポリジアリルアミンとの共重合体が挙げられる。

【0056】本発明に用いられるジシアンジアミド系縮合物の具体例としては、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物が挙げられ、これらは三洋化成社のサンフィックス70、日本カーバイド社のニカフロックD-1000、日華化学社のネオフィックスF、ネオフィックスRP-70Yなどの商品名でそれぞれ市販されて 50 いる。

(7)

特開平8-318672

11

【0057】本発明で言うポリエチレンイミン類とは、エチレンイミンを重合させて得られるポリマー又はその誘導体であり、特にポリエチレンイミン第4級アンモニウム化合物が好ましい。具体的には特開昭60-72785号、同60-76386号公報に記載されているものが挙げられる。

【0058】本発明で言うカチオン変性PVAとは、ビニルアルコールとカチオン性基を持つモノマー単位との共重合体であり、具体的には特開昭62-138280号公報の3～4頁に記載されているものが使用できる。

【0059】本発明で言うカチオン変性PVPとは、ビニルピロリドンとカチオン性基を持つモノマー単位との共重合体である。カチオン性基を持つモノマー単位の具体例としては、四級化されたビニルイミダゾール、四級化されたジアルキルアミノエチルメタアクリレート、メタアクリルアミドプロビルトリアルキルアンモニウム塩が挙げられる。

【0060】本発明に用いられるエピクロヒドリン誘導体の具体例としては、ポリアミド・エピクロヒドリン樹脂、又は特開昭61-252189号公報の2頁に記載されているエピクロヒドリンと3級アミンとの反応物や特開昭62-259882号公報の4頁に記載されている一般式(II)の化合物等が挙げられる。

【0061】これらは公知の方法により合成することができる。また、市販品としてナルポリ-607(ナルコケミカル社製)やポリフィックス601(昭和化学工業社製)がある。

【0062】本発明に用いられるアミノ基置換ナイロンの具体例は、特開昭59-33179号公報の2頁に記載されており、市販品としてはAQナイロン(商品名：京レ製)がある。

【0063】本発明に用いられるカチオン性ポリ水酸化アルミニウムとしては、特開昭60-257286号公報の第2項に記載されているものが使用できる。

【0064】一般式(1)で示されるモノマーのうち好ましい化合物としては、例えば、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロビル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロビル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド及びN、N-ジエチルアミノプロビル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイド、メチルアイオダイド或いはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩或いはアルキルカルボン酸塩を挙げることができる。この中で特に好ましい化合物としては、例えば、トリメ

12

チル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロビルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロビルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムプロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロビルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。

【0065】一般式(2)で示されるモノマーの好ましい例としては、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジメチル-N-エチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N、N-ジエチル-N-メチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。

【0066】一般式(3)で示されるモノマーの好ましい例としては、ジアルリルジエチルアンモニウムクロライド、ジアルリルジエチルアンモニウムクロライド、ジアリ

(8)

特開平8-318672

13

ルジメチルアンモニウムブロマイド、ジアリルジメチルアンモニウムスルホレート、ジアリルジメチルアンモニウムアセテートなどを挙げることができる。

【0067】これらモノマー単位に更にアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、シアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート及びN-ビニルピロリドンから選ばれるモノマーを20～80重量部の範囲で共重合することで、該4級アンモニウム塩基を有するポリマー自体のインキ吸収容量及びインキ吸収速度を高め、更にインキドット径を適度の大きさに調節したりベタ部の印字むらを解消するなど極めて好ましい性質を付与することができる。

【0068】これらのカチオン性ポリマーの中でも特に好ましいのは、ポリアリルアミン類、ジシアンジアミド系縮合物、カチオン変性PVP、エピクロロヒドリン誘導体及びカチオン性ポリ水酸化アルミニウムである。

【0069】これらカチオン性ポリマーのゼラチンに対する存在比率は、0.1～70wt%が好ましく、より好ましくは1～50wt%、更に好ましくは3～20wt%である。70%を越えるとゼラチンの持つインキ受容性が低下し、0.1%未満では本発明の解像度及び乾燥定着時間が得られない。

【0070】本発明のインキ受容層は、インキ受容層を構成する素材を製紙時にバルブスラリーに混合する等して基材中に設けても、基材上に塗工して独立した層として設けてもよいが、記録シートの光沢性及び質感の観点から後者が好ましい。また、用いる基材としては従来公知のもの何れも使用できる。例えば、透明な基材としては、ポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のフィルムもしくは板及びガラス板等が挙げられる。このような透明基材はその厚さが約10～200μm程度のものであることが好ましい。不透明な基材としては、紙、塗工紙、合成紙、樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発泡フィルム等が使用できる。

【0071】また、本発明に用いる基材は、各種樹脂製の透明、不透明のフィルムや樹脂被覆紙等、基材自体の表面が吸水性を持たない疎水性基材が、インキ受容層を塗工層状に設けた場合の品質感の点から好ましい。特に好ましいのは透明基材ではポリエステル樹脂、不透明基材では写真印画紙用支持体に類似の樹脂被覆紙であり、このような基材の表面にインキ受容層を塗工層状に設けるのが本発明の最も好ましい実施形態である。

【0072】本発明においてゼラチン及びカチオン性の水溶性ポリマーは同一層に含有させることが本発明の効果の観点から好ましい態様である。

14

【0073】本発明において、インキ受容層にはインキ受容性及びドット再現性を向上させる目的でバインダーとしてゼラチン及びカチオン性の水溶性ポリマーと共に以下のノニオン性又はアニオン性の水溶性ポリマーを併用することができる。併用される水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジニウムハライド、各種変性ポリビニルアルコール等のビニルホルマル及びその誘導体（特開昭60-145879号、同60-220750号、同61-143177号、同61-235182号、同61-235183号、同61-237681号、同61-261089号参照）、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリジメチルアミンアクリレート、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸メタクリル酸共重合体塩、ポリメタクリル酸ソーダ、アクリル酸ビニルアルコール共重合体塩等のアクリル基を含むポリマー（特開昭60-168651号、同62-9988号参照）、澱粉、酸化澱粉、カルボキシ澱粉、ジアルデヒド澱粉、カチオン化澱粉、デキストリン、アルギン酸ソーダ、アラビアゴム、カゼイン、フルラン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の天然ポリマー又はその誘導体（特開59-174382号、同60-262685号、同61-143177号、同61-181679号、同61-193879号、同61-287782号参照）、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリグリセリン、マレイン酸アルキルビニルエーテル共重合体、マレイン酸N-ビニルピロリドン共重合体、スチレン無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンジアミン等の合成ポリマー（特開昭61-32787号、同61-237680号、同61-277483号参照）等を挙げることができる。

【0074】この中でも特に好ましいのはポリビニルピロリドン類、ポリビニルアルコール類及びポリエチレングリコール類である。これらの水溶性ポリマーのインキ受容層中に占める割合は、5～80wt%が好ましく、より好ましくは20～60wt%である。

【0075】また、ブロッキング等の接着故障を防止する目的でマット剤を0.005～0.1g/m²程度、表又は/及び裏の層に含有させることができる。

【0076】マット剤は写真技術分野に於いてよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機又は有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機のマット剤の例としては酸化物質（例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム等）、画像を形成しないハロゲン化銀粒子（塩化銀や臭化銀等で更にハロゲン

15

成分として沃素原子が僅かながら加わってもよい）やガラス等である。

【0077】このほかに西独特許2,529,321号、英国特許第760,775号、同1,260,772号、米国特許第1,201,905号、同2,192,241号、同3,053,661号、同3,062,649号、同3,257,206号、同3,322,555号、同3,353,958号、同3,370,951号、同3,411,907号、同3,437,484号、同3,523,022号、同3,615,554号、同3,635,714号、同3,769,020号、同4,021,245号、同4,029,504号等に記載されている原機マツト剤を用いることもできる。

【0078】また、有機のマツト剤の例には澱粉、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート等）、セルロースエーテル（例えばエチルセルロース等）、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶又は難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン（例えばエチレン等）、スチレン、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド縮合物などの単独若しくは組み合わせ又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 α 、 β -不飽和シカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせを重合体成分とするポリマーを用いることができる。その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等も用いることができる。

【0079】このほかに英国特許第1,055,713号、米国特許第1,933,213号、同2,221,873号、同2,268,662号、同2,322,037号、同2,376,005号、同2,391,181号、同2,701,245号、同2,992,101号、同3,079,257号、同3,262,782号、同3,443,946号、同3,516,832号、同3,539,344号、同3,591,379号、同3,754,924号、同3,767,448号、特開昭49-106821号、同57-14835号等に記載されている有機マツト剤を用いることができる。

【0080】なかでもポリメチルメタクリレート、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド縮合ポリマー（ベンゾグアナミン樹脂、具体的には下記式で示される物、例えば商品名エポスター：日本触媒化学工業（株）製：既存化学物質7-31等）、ポリオレフィン（例えば商品名フロビーズLE-1080、CL-2080、HE-5

(9)

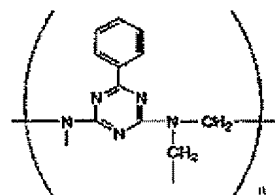
特開平8-318672

16

023：製鉄化学製或いは商品名ケミパールV-100：三井石油化学製）

【0081】

【化9】



10

【0082】ポリスチレンビーズ（モリテックス社製）、ナイロンビーズ（モリテックス社製）、AS樹脂ビーズ（モリテックス社製）、エポキシ樹脂ビーズ（モリテックス社製）、ポリカーボネート樹脂（モリテックス社製）等が好ましい。

【0083】これらのマツト剤は併用してもよい。

【0084】本発明のインク受容層を形成する方法としては、基材上に塗工層状に形成する場合は、サイズプレス法、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、ロッドバーコーター法、カーテン法、エクストルージョン法等、適宜用いられている塗工方法が用いられる。また、先に述べたようにパルプスラリー中にインク受容層を構成する素材を混合して抄造する内添法によって、基材中にインク受容層を設けることも可能である。

【0085】塗工後の乾燥方法に特に制限はないが、特開平6-64306号公報の4頁に記載されているコールドドライ法は品質感の高い記録シートを得るために好ましい乾燥方法である。

【0086】本発明において、インク受容層にはバインダーに加えてドット再現性を向上させる目的で界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の何れのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001g～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

【0087】本発明において、インク受容層中にフッ素系界面活性剤を含有させることが好ましく、インク受容層を2層以上で構成する場合、その最上層に含有させることが好ましい。フッ素系界面活性剤としては、アニオン性及び／又はカチオン性のものが好ましい。

【0088】本発明に好ましく用いられるアニオン性フッ素系界面活性剤としては、下記一般式（FA）で示されるものが挙げられる。

【0089】一般式（FA） $(Cf) - (Y)_n$

式中、Cfは少なくとも3個のフッ素原子と少なくとも2個の炭素原子を含むn個の基で表し、Yは-COO

M、-SO₃M、-OSO₃M又は-P(=O)(OM)

(10)

特開平 8-318672

17

を表す。Mは水素原子又はアルカリ金属もしくは第4級アンモニウム塩の如きカチオンを表し、nは1又は2である。

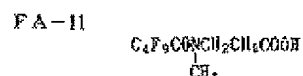
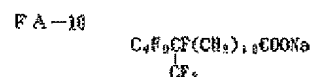
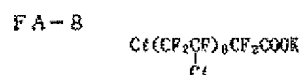
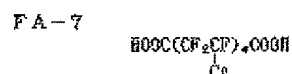
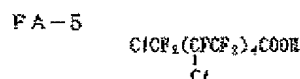
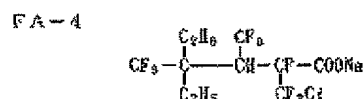
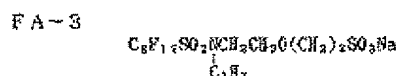
【0090】更に好ましく用いられるアニオン性フッ素系界面活性剤としては、下記一般式(FA')で示されるものである。

【0091】一般式(FA') $Rf-(D)_x-Y$ 式中、Rfは炭素原子数3〜30のフッ素置換アルキル基又はアリール基を表し、Dは-O-、-COO-、-CON(R₁)-又は-SO₂N(R₁)-なる結合を少なくとも一つ含む炭素原子数1〜12の2価の基を表す。R₁は炭素原子数1〜5のアルキル基を表し、1は1又は2であり、Yは-COOM-、-SO₂M、-OSO₂M又は-P(=O)(OM)₂を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属もしくは第4級アンモニウム塩の如きカチオンを表す。

【0092】次に一般式(FA)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0093】

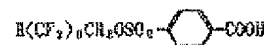
【化10】



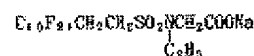
【0094】

【化11】

FA-13



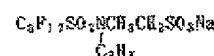
FA-14



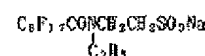
FA-15



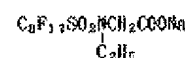
FA-16



FA-17

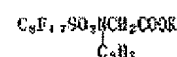


FA-18

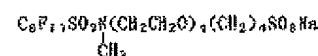


20

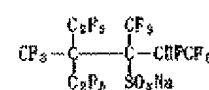
FA-19



FA-20



FA-21



30 【0095】

【化12】

40

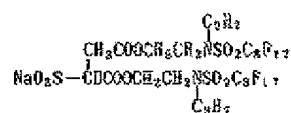
(11)

特開平 8-318672

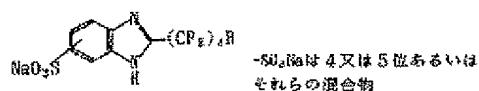
19

20

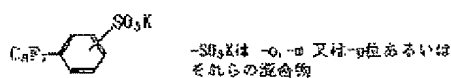
F A-22



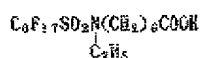
F A-23

F A-24 $\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{Cl}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ F A-25 $\text{H}(\text{CF}_2)_8\text{PO}_3\text{Na}_2$

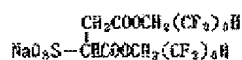
F A-26



F A-27

F A-28 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ F A-29 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{K}$

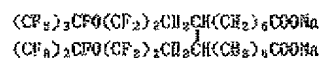
F A-30



F A-31



F A-32



[0096]

[化13]

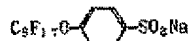
30

(12)

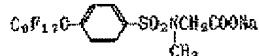
特開平8-318672

21

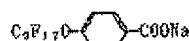
FA-33



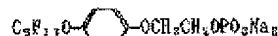
FA-34



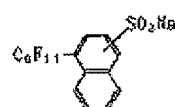
FA-35



FA-36



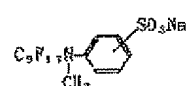
FA-37



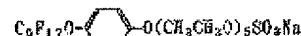
FA-38



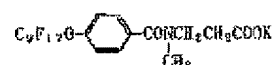
FA-39



FA-40



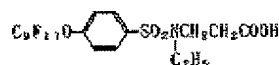
FA-41



【0097】

【化14】

FA-42



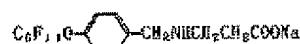
FA-43



FA-44



FA-45



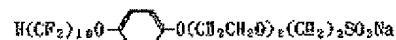
FA-46



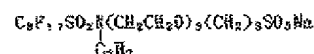
FA-47



FA-48



FA-49



22

【0098】特に好ましくは、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_1)-$ なる結合を少くとも一つ含むアニオン性フッ素系界面活性剤を使用することである。

【0099】本発明に好ましく用いられるカチオン性フッ素系界面活性剤は下記一般式(FK)で表される化合物である。

【0100】一般式(FK) $\text{Rf}'-\text{L}-\text{X}^+\text{Z}^-$
式中、 Rf' は炭素数1~20の炭化水素基を表し、少くとも一つの酸素原子はフッ素原子で置換されている。 L は化学結合等又は2価基を表す。 X はカチオン、 Z はカウンターアニオンを表す。

【0101】 Rf' の例としては、 $-\text{C}_k\text{F}_{k+1}$ ($k=1\sim 20$, 特に3~12が好ましい)、 $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ($m=2\sim 20$, 特に3~12が好ましい)等を挙げることができる。

【0102】 L の例としては、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-\text{OASO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_r-$ 、 $-\text{OACON}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_s-$ 、 $-\text{OAO}(\text{CH}_2)_t-$ 、 $-\text{OA}(\text{CH}_2)_u-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v(\text{CH}_2)_w-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_p-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_q-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_r$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_s$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_t$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_u$ 、 $-\text{OASO}_2\text{N}(\text{R}^1)(\text{CHR}^1)_v$ 、 $-\text{OA}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_w$ 、 $(\text{CHOH})_x$ 、 $(\text{CH}_2)_y$ 、 $-$ 等を挙げることができる。

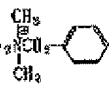


【0103】 X^+ の例としては、 $-\text{N}^+(\text{R}^2)_3$ 、 $-\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^1)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)$ 、 $-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{R}^2)(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_q$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{CH}_2)_q$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ 等を挙げることができる。ここで R^1 及び R^2 は各々、水素原子又は炭素原子数1~6のアルキル基(置換基を有してもよい)を表し、 p 、 r 、 s は各々0~6、 q は1~20である。

【0104】 Y^+ の例としては、 I^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^+$ 、 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^+$ 等を挙げることができる。

【0105】以下に本発明に好ましく用いられるカチオン性フッ素系界面活性剤の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

【0106】

【化15】

23	(13)	特開平 8 - 3 1 8 6 7 2	24
FK-1	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	I^{\ominus}	
FK-2	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Cl^{\ominus}	
FK-3	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	Cl^{\ominus}	
FK-4	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 	Cl^{\ominus}	
FK-5	$\text{C}_8\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	I^{\ominus}	
FK-6	$\text{C}_{18}\text{F}_{23}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	I^{\ominus}	
FK-7	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$		
FK-8	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	I^{\ominus}	
FK-9	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	I^{\ominus}	
FK-10	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 	I^{\ominus}	

[0 1 0 7]

39 [化 1 6]

25	(14)	特開平8-318672
FK-11	$\text{C}_7\text{F}_{13}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	Br^-
FK-12	$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{CONH}(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	I^-
FK-13	$\text{C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	I^-
FK-14	$\text{C}_{12}\text{F}_{29}\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	I^-
FK-15	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	I^-
FK-16	$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	I^-
FK-17	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	Br^-
FK-18	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Br^-
FK-19	$\text{C}_6\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$	I^-
FK-20	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	Cl^-
FK-21	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$	Br^-

【0108】本発明に係るアニオン性フッ素系界面活性剤或いはカチオン性フッ素系界面活性剤は、例えば米国特許2,559,751号、同2,567,011号、同2,732,398号、同2,764,602号、同2,806,866号、同2,809,998号、同2,915,376号、同2,915,528号、同2,918,501号、同2,934,450号、同2,937,098号、同2,957,031号、同3,472,894号、同3,555,089号、英国特許1,143,927号、同1,130,822号、特公昭45-37304号、特開昭47-9613号、同49-134614号、同50-117705号、同50-117727号、同50-121243号、同52-41182号、同51-12392号の、英国化学会誌(J. Chem. Soc.)1950年2789頁、同1957年2574頁及び2640頁、米国化学会誌(J. Amer. Chem. Soc.)79巻2549頁(1957年)、油化学(J. Japan Oil Chemists Soc.)12巻653頁、有

機化学会誌(J. Org. Chem.)30巻3524頁(1965年)等に記載された方法によって合成することができる。これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック(Megafac)Fなる商品名で、ミネタ・マニング・アンド・マニファクチュアリング・カンパニー社からフルオラッド(Fluorad)FCなる商品名で、インベリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール(Monfleur)なる商品名で、イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス(Zonyls)なる商品名で、又、ファルベルク・ヘキスト社からリコベット(Licowett)VPFなる商品名で、それぞれ市販されている。

【0109】本発明においては前記アニオン性フッ素系界面活性剤とカチオン性フッ素系界面活性剤を各々少なくとも一種併用することにより本発明の効果をより良好に奏する。

【0110】本発明に好ましく使用されるカチオン性フッ素系界面活性剤とアニオン性フッ素系界面活性剤の台

(15)

特開平8-318672

27

計使用量は1m²当たり0.1~1000mgがよく、好ましくは0.5~300mg、更に好ましくは1.0~150mgがよい。併用するとき、それぞれを2種以上ずつ併用しても構わない。その他にノニオン性フッ素系界面活性剤、ベタイン型フッ素系界面活性剤、炭化水素系活性剤を併用してもよい。

【0111】アニオン性フッ素系界面活性剤とカチオン性フッ素系界面活性剤の添加割合は、モル比で1:10~10:1が好ましく、更に3:7~7:3が好ましい。

【0112】本発明において、インク受容層は、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同第298,3611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ぼん、カリ明ぼん、硫酸ジルコニウムの如き無機硬膜剤等があり、これらを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.01~10gが好ましく、より好ましくは0.1~5gである。

【0113】本発明において、更に、インク受容層には上記の界面活性剤及び硬膜剤の他に無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0114】本発明において好ましく用いられる、樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上複合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、染料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0115】更に、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増

28

白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0116】また、原紙の厚味に関しては特に制限はないが、紙を抄造中又は抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250g/m²が好ましい。

【0117】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマー又はエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数(メルトインデックス)のものを単独に或いはそれらを混合して使用できる。

【0118】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるの好ましい。

【0119】本発明において好ましく用いられる基材である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を塗布する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その画面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。基材のインク受容層が塗布される面(表面)は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面或いは必要に応じて裏裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、被覆樹脂層の厚味としては特に制限はないが、一般に5~50μmの厚味に表面又は裏裏両面にコーティングされる。

【0120】本発明における基材には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテック

(16)

特開平8-318672

29

30

ス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0121】本発明で云う水性インクとは、下記の着色剤、液媒体及びその他の添加剤からなる記録液体である。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或は食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0122】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコール、モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；2-ヒピロリジノン等のピロリジノン類；1-メチル-2-ヒピロリドン、2-ヒピロリドン等のピロリドン類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル及びピロリドン類が好ましい。

【0123】本発明において、インクの溶媒は、インクヘッドノズルの目詰まり防止の観点から、水と前記有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましいが、このとき、水と有機溶媒の混合比率は重量比で30/70/70/30が好ましく、より好ましくは40/60~70/30である。

【0124】その他の添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防鎖剤等が挙げられる。

【0125】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお以下の記載において、「部」は「重量部」を意味する。

【0126】実施例1

Y:ダイレクトイエロー50(CI. 29052)

*本発明のカチオン性水溶性ポリマーとして、以下のものを用意した。

【0127】a) ポリアリルアミン類

a)-1 PAA-HCl (ポリアリルアミン塩酸塩 日東紡製)

a)-2 PAS-H (ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド 日東紡製)

a)-3 PAS-J (ジアリルジメチルアンモニウムクロライド-アクリルアミド共重合体 日東紡製)

b) ジシアンジアミド系縮合物

b)-1 サンフィックス70 (ジシアンジアミドホルマリン縮合物 三洋化成製)

b)-2 ネオフィックスRP-70 (ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドホルマリン縮合物 日華化学製)

c) ポリエチレンイミン類

c)-1 エボミンPK (強カチオン性ポリエチレンイミン 日本触媒製)

d) カチオン変性PVA

d)-1 ゴーセノールCM-318 (カチオン変性PVA 日本合成化学製)

e) カチオン変性PVP

e)-1 GAFQUAT HS-100 (カチオン変性PVP ISP製)

f) エピクロルヒドリン誘導体

f)-1 ナルポリ-607 (エピクロルヒドリン-3級アミン反応物 ナルコケミカル製)

f)-2 ポリフィックス601 (昭和高分子社製)

g) アミノ基置換ナイロン

g)-1 AQナイロン A-90 (変性6-ナイロン 東レ製)

h) カチオン性ポリ水酸化アルミニウム

h)-1 Pahn#2S (ポリ水酸化アルミニウム 浅田化学製)

次に、乾燥固形分の組成が表1に示す組成になるようにインク受容層塗液を調製し、これをバーコーターで両面をポリエチレンで被覆した樹脂被覆紙に乾燥後の重量が8g/m²になるように塗布し、乾燥させてインクジェット記録用シートを得た。これらにインクジェットプリンター(デザインジェット650C ヒューレットパッカード社製)を用いてイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブルー(B)、グリーン(G)、レッド(R)の各色を、最大濃度及び50%濃度でプリントした。なおB、G、Rの各色はそれぞれMとC、YとC、YとMのインクを別々のノズルから重ねてプリントすることを得た。

【0128】なお、このときの各インクの組成は以下の通りである。

* 【0129】

6部

(17)

特開平8-318672

31	32
ジエチレングリコール	47部
水	47部
M: キシレンレッドB (C.I. 45100)	6部
ジエチレングリコール	47部
水	47部
C: ライトグリーンSF イエロイッシュ	6部
ジエチレングリコール	47部
水	47部

このプリントサンプルを用いてグリーンの最大濃度部分の均一性及びインクの定着乾燥時間を評価した。最大濃度部分の均一性は目視でマダラが認められるかどうかを評価し、乾燥定着時間は上質紙をグリーンの最大濃度部分に密着させて転写が認められなくなるのに要した時間を評価した。最大濃度部分の均一性は目視でマダラが認められるかどうかを評価した。この結果を表1に示す。

度部分の均一性は目視でマダラが認められるかどうかを評価し、乾燥定着時間は上質紙をグリーン

【0130】

評価し、乾燥定着時間は上質紙をグリーンの最大濃度部分に密着させて転写が認められなくなるのに要した時間を評価した。この結果を表1に示す。

【表1】

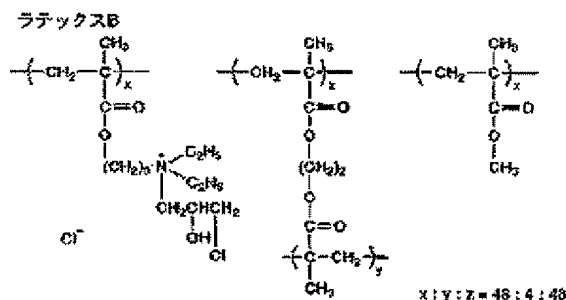
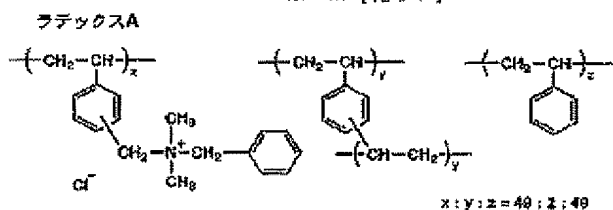
試料 No.	インク受容層組成	最大濃度部の 均一性	インク乾燥 定着時間(分)	備考
1-1	セラチン(100)*	×	7	比較例
1-2	セラチン(95), α-1(5)	◎	1	本発明
1-3	セラチン(95), α-2(5)	◎	1	〃
1-4	セラチン(95), α-1(5)	◎	1	〃
1-5	セラチン(95), α-1(5)	◎	2	〃
1-6	セラチン(95), α-1(5)	◎	1	〃
1-7	セラチン(95), α-1(5)	◎	0.5	〃
1-8	セラチン(95), α-1(5)	◎	2	〃
1-9	セラチン(95), α-1(5)	◎	3	〃
1-10	セラチン(95), α-1(5)	◎	1	〃
1-11	セラチン(95), ラテックスA	×	6	比較例
1-12	セラチン(95), ラテックスB	×	7	〃

インク受容層組成の欄、カッコ内の数字は重量部を示す。

* PAGI社によるゼリー変性290gの石灰処理セラチン

【0131】

※ ※ 【化17】



【0132】表1及び以下の表において、最大濃度部の均一性の欄の記号の意味は下記のとおりである。

【0133】◎：肉眼ではマダラ状の濃度ムラは全く認められない

(18)

特開平8-318672

33

34

○：マダラ状の濃度ムラが存在するが、凝視しなければ認識できない

△：一目でマダラ状のムラの存在が認識できるが、実用上は許容できるレベルである

×：マダラ状のムラが激しく実用上問題である。

【0134】表1より、本発明により、ゼラチンを用いたインク受容層にインクジェットプリントを行ったときの画像の均一性及び乾燥定着時間を大幅に改良できることが判る。また、用いるカチオンポリマーとしては、ポリアリルアミン類、ジシアンジアミド系縮合物、カチオン変性PVP、エピクロロヒドリン誘導体及びカチオン性ポリ水酸化アルミニウムが特に優れていることが判る。また、同じカチオン性ポリマーでも、水不溶性のラテックスポリマーでは本発明の効果は得られないことが判る。

【0135】実施例2

インク受容層塗液を塗布する基材に、膜厚100 μ mの*

*透明なポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた以外は実施例1と全く同様に実施した。この結果実施例1と同様の評価結果を得た。

【0136】実施例3

インクジェットプリンター及びインクを、マッハジェット700V20及び専用インク（セイコーエプソン社製）に代えた以外は、実施例1と全く同様に実施した。この結果、実施例1と同様の評価結果を得た。

【0137】実施例4

カチオンポリマーとしてa)-1を用い、インク受容層の乾燥固形分の組成が表2に示すようになるように、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを得た。これらについて実施例1と同様の評価を行った。この結果を表2に示す。

【0138】

【表2】

試料 No.	インク受容層組成 b'5f2/a)-1 (重量部)	最大濃度部の 均一性	インク乾燥 定着時間(分)	備考
4-1	99.95/0.05	△	4	本発明
4-2	99.9/0.1	△	3	○
4-3	99.2/0.8	△	3	○
4-4	98.5/1.1	○	2	○
4-5	97.2/2.8	○	2	○
4-6	96.8/3.2	○	1	○
4-7	95/5	○	1	○
4-8	82/18	○	1	○
4-9	78/22	○	2	○
4-10	52/48	○	2	○
4-11	48/52	○	4	○
4-12	32/68	○	5	○
4-13	26/72	○	7	○

【0139】表2より、カチオン性ポリマーのゼラチンに対する比率が少なすぎると、乾燥定着時間、画像の均一性ともに改良効果が小さく、多すぎると画像の均一性は改良されるものの、乾燥定着時間の改良効果がなくなってしまうことが判る。また、カチオン性ポリマーのゼラチンに対する比率は3～20%が最も好ましいことが

判る。

【0140】実施例5

カチオン性ポリマーとして、e)-1を用いる以外は実施例3と全く同様に実施した。この結果を表3に示す。

【0141】

【表3】

(19)

特開平8-318672

35

36

試料 No.	インク受容層組成 t'ラチン / e)-1 (重量部)	最大濃度部の 均一性	インク乾燥 定着時間(分)	備考
5-1	99.95 / 0.05	△	4	本発明
5-2	99.9 / 0.1	△	3	・
5-3	99.2 / 0.8	△	3	・
5-4	98.9 / 1.1	○	2	・
5-5	97.2 / 2.8	○	2	・
5-6	96.8 / 3.2	◎	2	・
5-7	95 / 5	◎	1	・
5-8	82 / 18	◎	1	・
5-9	78 / 22	◎	1	・
5-10	52 / 48	○	2	・
5-11	48 / 52	○	3	・
5-12	32 / 68	○	4	・
5-13	28 / 72	○	6	・

【0142】表3より、e)-1を用いた場合、a)-1と比較してやや多めに用いたほうが好ましいものの、ほぼ実施例3と同様の評価結果が得られることが判る。

【0143】実施例6

インク受容層の乾燥固形分の組成が表4に示すようになるように、実施例1と同様にしてインクジェット記録シ※20

*ートを得た。これらの試料についてアゼンタ(M)及びシアン(C)のドット径及び乾燥定着時間について評価を行った。ドット径については50%濃度部を定着付の顕微鏡で観察して測定した。この結果を表4に示す。

【0144】

【表4】

試料 No.	インク受容層組成 (重量部) t'ラチン / a)-1 / PVP-K-90*	ドット径(μm)		インク乾燥 定着時間(分)
		M	C	
6-1	95 / 5 / 0	116	120	1
6-2	92 / 5 / 3	100	105	1
6-3	89 / 5 / 6	100	100	0.5
6-4	76 / 5 / 19	95	100	0.5
6-5	72 / 5 / 22	85	85	0.5
6-6	50 / 5 / 45	85	80	0.5
6-7	37 / 5 / 58	80	80	1
6-8	30 / 5 / 65	80	80	3
6-9	20 / 5 / 75	80	75	5

*PVP-K-90(ポリビニルピロリドン、DASF社製)

【0145】表4より、ノニオン性又はアニオン性の水溶性ポリマーを併用することによりドット径を小さくすることができ、解像度の高い画像を得るのに有利であることが判る。更にノニオン性又はアニオン性の水溶性ポリマーの含有率を適当に調節することにより、乾燥定着時間を一段と短くできることが判る。

【0146】実施例7

ノニオン性又はアニオン性の水溶性ポリマーをポリビニ※

※ルアルコール(PVAGL05(日本合成化学製))に代えた以外は実施例5と全く同様に実施した。この結果実施例5と同様の評価結果を得た。

【0147】実施例8

実施例1で使用するポリエチレン樹脂被覆紙上に下記の構成となるように塗布液をバーコート法により塗布し記録シートを得た。

【0148】

第1層(インク受容層、最下層)

石灰処理ゼラチン

1.2 g/m²

PVP-K90

0.8 g/m²

第2層(インク受容層)

ゼラチン(表5記載)

3.5 g/m²

PVP-K90

3.5 g/m²

カチオン性の水溶性ポリマー(表5記載)

0.35 g/m²

第3層(インク受容層、最上層)

ゼラチン(表5記載)

0.8 g/m²

PVP-K90

0.32 g/m²

ポリエチレングリコール(分子量15万、明成化学製) 0.48 g/m²

(20)

特開平8-318672

37

38

ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 16 mg/m²

マツト剤 (ポリメタクリル酸メチルエステル、平均粒径10 μm)

0.05 g/m²

得られた試料を実施例3と同様のプリント試験を行い、* 定した。光沢度の評価基準は以下の通りである。

併せて未プリント部の60℃における光沢度をグロスメ 【0149】

ータVG-1D型 (日本電色工業 (株) 製) を用いて測*

- ◎: 80° 以上 極めて良好な光沢度を有する
 ○: 70°~80° 良好な光沢度を有する
 △: 50°~70° 光沢を有するが実用上、許容できる下限である
 ×: 40° 未満 全く光沢がない。

【0150】結果を表5に示す。

※【表5】

【0151】

※

試料No.	カチオン性水溶性ポリマー	第2層のゼラチン	第3層のゼラチン	最大濃度の均一性	インク乾燥時間 (分)	光沢度
8-1	-	石灰処理ゼラチン	石灰処理ゼラチン	×	4	△
8-2	b)-1	石灰処理ゼラチン	石灰処理ゼラチン	○	2	△
8-3	e)-1	石灰処理ゼラチン	石灰処理ゼラチン	○	2	△
8-4	f)-2	石灰処理ゼラチン	石灰処理ゼラチン	○	2	△
8-5	f)-2	酸処理ゼラチン	石灰処理ゼラチン	◎	1	○
8-6	f)-2	酸処理ゼラチン	酸処理ゼラチン	○	1	○
8-7	f)-2	酸処理ゼラチン	PCゼラチン*	◎	1	◎

*PCゼラチン: フェニルカルバモイル化ゼラチン (フェニルカルバモイル化率98%以上)

【0152】表5より、本発明において酸処理ゼラチンや、アミノ基不活性ゼラチンを用いることにより、画質やインク乾燥性が向上するだけでなく表面の光沢性が向上し、プリント品質が更に向上することが判る。

【0153】実施例9

実施例8の試料No. 8-4の作成において、最上層に前記界面活性剤の例示化合物FA-1及びFK-1を各々3 mg/m²となる様に塗布液を調整した他は同様に試料と作成し、実施例8と同様の評価を行った。この結果、インク乾燥性や光沢性は同等であったが、最大濃度部の均一性が更に向上し、試料No. 8-7と同等の画質が得られた。

【0154】以上の結果より、インク受容層の最上層に★

★フッ素系界面活性剤を用いることにより、本発明の効果をより良好に奏することが判る。

【0155】実施例10

インク受容層の乾燥固形分の組成が表6のようになるように、実施例1と同様の方法でインクジェット記録用シートを得た。また、実施例1で示したインクは、その溶媒組成が水/ジエチレングリコール=50/50であるが、この溶媒組成を表6に記載するように変化したインクを調製した。これらを表6に示す組み合わせで用いて実施例1と同様に乾燥定着時間を評価した。この結果を表6に示す。

【0156】

【表6】

試料No.	インク受容層組成 ゼラチン/a1-1 (重量部)	インク溶媒組成 水/DEG (重量部)	インク乾燥 定着時間 (分)	備考
10-1	100 / 0	90 / 10	2	比較例
10-2	100 / 0	75 / 25	2	“
10-3	100 / 0	65 / 35	5	“
10-4	100 / 0	50 / 50	7	“
10-5	100 / 0	30 / 70	12	“
10-6	95 / 5	90 / 10	0.5	本発明
10-7	95 / 5	75 / 25	0.5	“
10-8	95 / 5	65 / 35	0.5	“
10-9	95 / 5	50 / 50	1	“
10-10	95 / 5	30 / 70	1	“

DEG: ジエチレングリコール

(21)

特開平8-318672

39

40

【0157】表6より、本発明のカチオン性水溶性ポリマーを用いない場合、水の比率が多いインクを用いた場合には乾燥定着時間が比較的短いに対し、高精細プリントに必要な有機溶媒の比率の高いインクを用いると乾燥定着時間が長くなってしまうことが判る。これに対し本発明のインクジェット記録用シートは、インクの溶媒の水／有機溶媒の比率に関わらず乾燥定着時間が短く、高精細プリントに有利であることが判る。

【0158】

【発明の効果】本発明によれば、プリント直後のインク 10

定着性に優れ、乾燥定着時間が短く、しかも画像の解像度、均一性に優れたインクジェット記録用シートを提供することができる。また、本発明によれば、インク定着性、画像の解像度、均一性に優れ、しかも光透過性に優れたインク受容層を有するインクジェット記録用シートを提供することができる。更に本発明によれば、インク中の水の含有率が低いインクを用いた場合にも、インク定着性、画像の解像度、均一性に優れたインクジェット記録用シートを提供することができる。

特開平 8-318672

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第4区分
 【発行日】平成15年6月17日(2003. 6. 17)

【公開番号】特開平 8-318672
 【公開日】平成8年12月3日(1996. 12. 3)
 【年号号数】公開特許公報 8-3187
 【出願番号】特願平 8-68036
 【国際特許分類第7版】

B41M 5/00

B32B 27/00

D21H 19/50

19/10

【FI】

B41M 5/00

B

E

B32B 27/00

F

D21H 1/26

1/34

B

【手続補正書】

【提出日】平成15年3月12日(2003. 3. 12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項23

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項23】 請求項1～22の何れか1項に記載のインクジェット記録用シートに、色素を溶解する溶媒の組成が水／有機溶媒＝3／7～7／3である水溶性インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット

記録方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】(23) 上記(1)～(22)の何れか1項に記載のインクジェット記録用シートに、色素を溶解する溶媒の組成が水／有機溶媒＝3／7～7／3である水溶性インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。